

КОНФОРМАЦИОННАЯ ДИНАМИКА В ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЗО-НИТРО-ПРОИЗВОДНЫХ ОКТАЭТИЛПОРФИРИНА И ИХ Zn-КОМПЛЕКСОВ

Ивашин Н.В.

Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Тетрапиррольные соединения широко используются в различных медико-биологических и аналитических приложениях. На их основе создаются различные устройства преобразования солнечной энергии. Исследование конформационной динамики в возбужденных состояниях такого рода молекул позволяет глубже понять механизмы фотофизических процессов с их участием и предложить новые подходы для создания флуоресцентных сенсоров, сенситизаторов и ингибиторов фоторазрушения. Конформационная динамика в возбужденных состояниях порфиринов и их синтетических димеров может сопровождаться существенными структурными перестройками. Так, например, наличие фенильного заместителя в мезо-положении макроцикла для стерически-затрудненных порфиринов и их синтетических димеров способствует образованию в триплетном состоянии его общей сопряженной системы связей с макроциклом, что существенно сказывается на времени жизни триплетного состояния и квантовом выходе образования синглетного кислорода [1]. Целью данной работы было теоретическое исследование конформационных превращений в возбужденных состояниях для ряда стерически затрудненных порфиринов, содержащих нитро-группу.

Методами теории функционала плотности проведены квантово-химические расчеты возбужденных состояний моно- и ди-мезо-нитро-производных октаэтилпорфирина (ОЕР) и их Zn-комплексов. Полученные данные свидетельствуют о том, что состояния с переносом заряда расположены существенно выше локально возбужденных состояний и не играют заметной роли в тушении флуоресценции данных соединений, как это предполагалось ранее. Показано, что для всех исследованных соединений в триплетном состоянии имеет место конформационная динамика, способствующая образованию структур с общей сопряженной системой связей между порфириновым макроциклом и нитро-группой. Ее особенностью является малая величина активационного барьера ($15\text{--}180\text{ см}^{-1}$) структурной перестройки и заметное уменьшение величины энергетического интервала $\Delta(T_1-S_0)$ между основным и нижним триплетным состояниями. Полученные данные указывают на то, что для $H_2\text{-}\alpha\text{-NO}_2\text{-OEP}$, $H_2\text{-}\alpha,\gamma\text{-(NO}_2)_2\text{-OEP}$ и $Zn\text{-}\alpha,\gamma\text{-(NO}_2)_2\text{-OEP}$ в триплетном состоянии в растворе в толуоле присутствуют конформации, для которых величина энергетического зазора $\Delta(T_1-S_0)$ заметно меньше 7800 см^{-1} . Это позволяет объяснить уменьшение квантового выхода интерконверсии для данных соединений в случае его оценки методом измерения свечения синглетного кислорода. Неравенство единице суммы квантовых выходов интерконверсии и флуоресценции для исследуемых соединений связано с конформационными превращениями в возбужденных состояниях, которые могут оказывать влияние на вероятность внутренней конверсии в синглетном состоянии и точность определения квантового выхода интерконверсии различными методами.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника 1.4.01». Автор благодарит за предоставленную возможность проведения расчётов Вычислительный центр НАН Беларуси.

Библиографические ссылки

1. Ивашин Н. В., Щупак Е. Е., Сагун Е. И. Влияние структур и конформационной динамики на тушение триплетных состояний порфиринов и их химических димеров // Опт. и спектр. 2015. Т. 118. С. 87-97.